

PCT/JP2004/018920

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

17.01.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2004年10月 1日

出 願 番 号
Application Number: 特願2004-290513
[ST. 10/C]: [JP2004-290513]

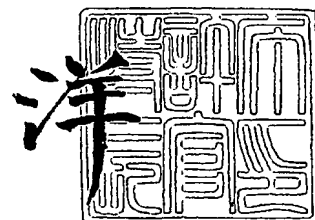
出 願 人
Applicant(s): 株式会社神戸製鋼所



2005年 2月24日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2005-3014375

【書類名】 特許願
【整理番号】 P04-0204
【提出日】 平成16年10月 1日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C22C 38/00
【発明者】
 【住所又は居所】 神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会社神戸製鋼所 神戸総合技術研究所内
 【氏名】 坂本 浩一
【発明者】
 【住所又は居所】 神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会社神戸製鋼所 神戸総合技術研究所内
 【氏名】 杉村 朋子
【発明者】
 【住所又は居所】 神戸市灘区灘浜東町2番地 株式会社神戸製鋼所 神戸製鉄所内
 【氏名】 吉田 敦彦
【発明者】
 【住所又は居所】 神戸市灘区灘浜東町2番地 株式会社神戸製鋼所 神戸製鉄所内
 【氏名】 福▲崎▼ 良雄
【発明者】
 【住所又は居所】 神戸市灘区灘浜東町2番地 株式会社神戸製鋼所 神戸製鉄所内
 【氏名】 須田 澄恵
【特許出願人】
 【識別番号】 000001199
 【氏名又は名称】 株式会社神戸製鋼所
【代理人】
 【識別番号】 100075409
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 植木 久一
【選任した代理人】
 【識別番号】 100115082
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 菅河 忠志
 【電話番号】 06-6341-3431
 【連絡先】 担当
【選任した代理人】
 【識別番号】 100125184
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 二口 治
【選任した代理人】
 【識別番号】 100125243
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 伊藤 浩彰
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 006596
 【納付金額】 16,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0413915

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

高純度鋼を製造するに当たり、Li 含有物として、Li 含有量が 20～40%（質量%の意味、以下同じ）の Li-Si 合金および／または Li_2CO_3 を溶鋼に添加すること
を特徴とする疲労強度または冷間加工性に優れた高純度鋼の製造方法。

【請求項 2】

Ca, Mg, Na および K よりなる群から選ばれる 1 種以上の元素を含有する物質をさらに溶鋼に添加するものである請求項 1 に記載の高純度鋼の製造方法。

【請求項 3】

前記 Li 含有物を、成分調整、温度調整、スラグ精錬の一連の溶鋼処理が終了した段階で溶鋼中に添加することにより、鋼中の total-Li 量が 0.020～20 ppm（質量基準）であり、且つ長径 20 μm 以上の酸化物系介在物が鋼 50 g 当たり 1.0 個以下になるように制御するものである請求項 1 または 2 に記載の高純度鋼の製造方法。

【請求項 4】

前記 Li 含有物を、成分調整、温度調整、スラグ精錬の一連の溶鋼処理中の後期に添加することにより、鋼中に存在する酸化物系介在物が CaO : 15～55%、 SiO_2 : 20～70%、 Al_2O_3 : 35% 以下、 MgO : 20% 以下、 Li_2O : 0.5～20% を含有するように制御するものである請求項 1 または 2 に記載の高純度鋼の製造方法。

【請求項 5】

前記 Li 含有物を、取鍋、連続铸造用タンディッシュおよび連続铸造用鑄型の 1 箇所以上で添加するものである請求項 1～4 のいずれかに記載の高純度鋼の製造方法。

【請求項 6】

前記 Li 含有物を、鉄製ワイヤー内に充填し、溶鋼を攪拌しながら溶鋼中に添加する請求項 1～5 のいずれかに記載の高純度鋼の製造方法。

【請求項 7】

前記 Li 含有物を、不活性ガスをキャリアーガスとして溶鋼中に吹き込むものである請求項 1～5 のいずれかに記載の高純度鋼の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】疲労強度または冷間加工性に優れた高纯净度鋼の製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、冷間加工性や疲労特性に優れた高纯净度鋼を製造する方法に関するものであり、好ましくは高張力鋼線、極細鋼線、高強度ばね（特に弁ばね）などとしたときに極めて有用な高纯净度鋼を製造する方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

冷間加工により 0.1～0.5 mm に伸線される極細鋼線や高い疲労強度が要求されるばね用鋼材では、鋼材中に存在する硬質の非金属介在物を極力低減することが必要である。これら非金属介在物は、伸線中の断線原因となり、また疲労強度を低下させる原因となるためである。こうした観点から上記のような用途に使用される鋼材には、非金属介在物を極力低減した高纯净度鋼が用いられる。

【0003】

近年、排ガス低減や燃費改善を目的として自動車の軽量化や高出力化の要望が高まってきており、エンジンやサスペンション等に用いられる弁ばねや懸架ばねは、高応力設計が志向されている。そのためばね鋼は、高強度化および細径化していく方向にあり、負荷応力が益々増大する。従って、耐疲労特性や耐へたり性においても一段と優れた高性能のばね鋼が求められており、特に弁ばねは最も高い疲労強度が要求されている。

【0004】

一方、タイヤコードに代表される極細鋼線についても、タイヤの軽量化を目的として高強度化が進んでおり、最近では 4000 MPa 級の強度を有するスチールコードが使用されるに至っている。しかし極細鋼線を高強度化するほど、冷間加工時（伸線時）に断線しやすくなるため、一層の冷間加工性が要求されている。

【0005】

上述したように、これらばね鋼や極細鋼線は素材が高強度化するにつれて非金属介在物に起因する疲労折損や断線が生じやすくなり、その主たる原因である非金属介在物の低減および小型化の要求は一段と厳しくなっている。

【0006】

硬質の非金属介在物の低減や小型化については、これまでに多くの技術が提案されており、例えば非特許文献 1 には、ばね鋼では介在物を融点が 1400～1500℃ 以下の $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系に制御すると疲労破壊の起点とならないこと、またタイヤコードでは Al_2O_3 等の非延性介在物を低減すればよいことなどが開示されている。また特許文献 1～2 には、介在物の平均組成を SiO_2 : 20～60%、 MnO : 10～80%、 CaO : 50% 以下、 MgO : 15% 以下とすれば（特許文献 1 の場合）、または介在物の平均組成を SiO_2 : 35～75%、 Al_2O_3 : 30% 以下、 CaO : 50% 以下、 MgO : 25% 以下とすれば（特許文献 2 の場合）、冷間加工時または伸線時に介在物が碎かれ分散するため、無害化できることが記載されている。しかしながら、近年の要求特性の向上を鑑みると、さらなる高性能化が求められる。

【0007】

なお特許文献 3 では、 Si 系脱酸剤とアルカリ金属化合物の混合物を溶鋼中に加えて、アルカリ金属を含む組成に脱酸生成物をコントロールしながら清浄鋼を製造している。これらアルカリ金属は Al_2O_3 系や SiO_2 系の硬質の非金属介在物の融点を下げるために使用されており、その結果、該非金属介在物を熱間圧延中に糸のように細長く引き延ばすことができ、伸線性や耐疲労特性に無害な形態にしている。なお前記アルカリ金属としては、例えば Na や Li などが使用されているが、 Na と Li は同効元素であるとされている。またアルカリ金属は溶鋼中にそのまま添加しても歩留まりが悪いため、脱酸剤と共に添加することを推奨しており、例えば転炉から取鍋へ出鋼した後の溶鋼処理（ LF ）工程初期に Li を LiF の形態で珪酸ナトリウムと共に攪拌用 Ar 気泡が上昇してくる位置に

添加している。

【0008】

また特許文献4でも、介在物の融点を低下して熱間圧延時に介在物を変形させることを目的に、アルカリ金属を溶鋼中に添加している。該アルカリ金属としては、Li、Na、Kなどが使用されているが、これらは同効元素であるとされている。またアルカリ金属は溶鋼中に溶解しないため、Siで希釈して使用することを推奨しており、具体的にはLiを12%以下の範囲で含むSi合金を脱酸剤として添加している。

【0009】

特許文献5にも延性のある介在物とするために、SiO₂が主体の介在物においてアルカリ金属の酸化物を含有させている。なおこの文献において介在物の延性向上は、上記文献3～4に記載されているような融点低下ではなく、アルカリ金属による介在物と溶鉄との界面エネルギーの低下によるものであると説明されているが、いずれにせよアルカリ金属であるNa、K、Liは等価であると説明されている。しかもアルカリ金属は、スラグ添加で最大で10%（スラグ中濃度）程度も添加されている。なお実際にはNaだけが使用されている。

【0010】

特許文献6では、Si脱酸する際に、アルカリ金属酸化物を利用することを提案している。この文献においてアルカリ金属酸化物を利用するのは、取鍋スラグ中のSiO₂活量を十分に低い状態にすることができ、その結果、溶鋼中の全酸素濃度を低下させることができるためであるとしている。なおこの文献においても、アルカリ金属酸化物としては、Na₂O、K₂O、Li₂Oなどが挙げられているが、これらは同効元素として記載されている。この文献は前記特許文献5とは異なって実際にLiを添加しているが、具体的にはLi₂Oを炭酸塩の状態でスラグに配合しており、Liの場合の濃度（スラグ中）は最大で8%程度まで達している。

【非特許文献1】 社団法人日本鉄鋼協会編集「第126・127回西山記念技術講座」、社団法人日本鉄鋼協会出版、昭和63年11月14日、第145～165頁

【特許文献1】 特公平6-74484号公報 特許請求の範囲など

【特許文献2】 特公平6-74485号公報 特許請求の範囲など

【特許文献3】 特開平1-319623号公報 特許請求の範囲など

【特許文献4】 特開平2-15111号公報 特許請求の範囲など

【特許文献5】 特開2002-167647号公報 特許請求の範囲など

【特許文献6】 特開2002-194497号公報 特許請求の範囲など

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明は上記の様な事情に着目してなされたものであって、その目的は、冷間加工性や疲労特性がさらに改善された高 cleanliness 鋼の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、Liには、他のアルカリ金属（Na、Kなど）にはない特異な作用効果があることを発見した。すなわちLiは介在物の融点を低下させる点ではNaやKと同様であるが、Liだけが複合酸化物系介在物（例えば、CaO-Al₂O₃-SiO₂-MnO-MgO系複合酸化物など）を著しく変質させることができること、そして前記Liに特有の効果は、鋼中へのLiの添加方法を工夫することにより顕著となって、冷間加工性や疲労強度が著しく改善されることを見出した。

【0013】

より具体的には、溶鋼へLiを添加するに当たり、従来とは異なるLi含有物を使用することでLiが効率良く溶鋼中に含有され、また前記複合酸化物系介在物の変質を効果的に進め得ることを見出したものである。

【0014】

このような本発明に対して、非特許文献1や特許文献1～2に開示されているような発明（ $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系介在物の融点が $1400\sim1500^\circ\text{C}$ 以下となる領域に介在物組成を制御する発明など）では介在物はある程度小型化されるものの、 Li による結晶化促進効果を利用していないために、小型化は不十分となっている。しかも、これらの技術では、介在物組成を直接制御することを目的としている。介在物組成を直接制御するためには、スラグ精錬中に、無害なトップスラグを巻き込ませ、巻き込まれたスラグと溶鋼中の有害な脱酸生成物（特に SiO_2 や Al_2O_3 ）を合体、反応させ、無害化することが重要となる。この操作によって Total-O はさほど低下しないが、熱力学的に溶存酸素は下がり、その結果、凝固時に生成する SiO_2 系の有害な脱酸生成物が生成しにくくなる。ところが、このようにして介在物組成を直接制御（すなわちスラグ反応を利用）する場合には、溶鋼やスラグを強撹拌する必要があるため、耐火物由来の介在物が混入しやすくなっている。

【0015】

また特許文献3～6では Li について言及しているものの、これら特許文献3～6でも不十分である。例えば特許文献3では、 Li を LiF の形態で珪酸ナトリウムと共に添加しているが、 LiF は融点が 842°C 、沸点が 1676°C と製鋼温度に近く、歩留が不十分である。そのためこの特許文献3のように、転炉から取鍋に出鋼した後の溶鋼処理（ LF ）工程初期に、 LiF を撹拌用 Ar 気泡が上昇してくる位置に添加する必要性が生じる。しかしこのようにしても未だ鋼中 Li 量を十分に確保することが難しく、しかもスラグ中の Li 濃度が高くなり過ぎてしまう。実際に本件発明者らが確認したところ、スラグ中の LiF 濃度は4%もの高濃度になっている。溶鋼処理（ LF ）初期から高 Li 濃度のスラグを用いて強撹拌を行うと、耐火物の溶損が激しくなり、耐火物を起源とする外来系介在物が増加しはじめる。さらには Li が不足して介在物の微細化効果が不十分となる。これらの結果、冷間加工性や疲労特性の向上が不十分となってしまう。

【0016】

また特許文献4でもスラグ中の Li 濃度が高くなっている。すなわち特許文献4で使用されている Si-Li 合金は Li 濃度が12%以下であるため Li の歩留まりが低く、このような Si-Li 合金で介在物制御を行うためには、スラグ中の Li 濃度を高くする必要がある。例えば実施例2では240トンの溶鋼に対して Li 濃度2%の Li-Si 合金700kg（ Li 純分14kg相当）を精錬中（スラグ中）に添加しており、実施例3では Li 濃度5%の Li-Si 合金（ Li 純分10kg相当）を精錬中（スラグ中）に添加している。しかしこのようにしても未だ鋼中の Li 量を十分に確保することが難しく、しかもスラグ中の Li 濃度が高くなってしまう。実際に本件発明者らが確認したところ、スラグ中の Li_2O 濃度は約1%（実施例2）～1.5%（実施例3）となっていた。スラグ中の Li 濃度が約1%程度であっても、特許文献3と同様、スラグの融点や粘性が低下して耐火物の溶損性が高まり、外来介在物が増加しはじめる。しかも Li が不足するため介在物の微細化効果が不十分となる。これらの結果、冷間加工性や疲労特性の向上が不十分となる。

【0017】

特許文献5～6では、スラグ中の Li 濃度が最大で8～10%と極めて高くなっている。スラグ中の Li 濃度をこれほどまで高くすると、鋼中の Li 量はようやく確保できるようになるものの、逆にスラグの融点や粘性が著しく低下し、耐火物の溶損性が著しく高くなる。このようなスラグを溶鋼処理初期から作り、強撹拌すると、耐火物の損傷が激しくなり、 Li 量を確保したところで、冷間加工性や疲労特性が却って著しく低下する。

【0018】

上述のような各技術とは異なり、本発明方法では、溶鋼へ添加する Li 含有物を、 Li 含有量が20～40%（質量%の意味、以下同じ）の Li-Si 合金および／または LiCO_3 としているので、溶鋼中の Li 濃度を効果的に高め得る。そして、さらに、前記 Li 含有物の添加方法を、

(a) 成分調整、温度調整、スラグ精錬の一連の溶鋼処理が終了した段階で溶鋼中に添加処理中の後期に添加する。

或いは

(b) 成分調整、温度調整、スラグ精錬の一連の溶鋼処理中の後期に溶鋼中に添加することにより、耐火物などに由来する酸化物系介在物を制御しながら、鋼中のLi濃度を所定量以上に高め、上述したようなLiの効果が有効に発揮される。また、Li含有物の他に、Ca, Mg, NaおよびKよりなる群から選択される1種以上の元素を含有する物質をさらに溶鋼へ添加することも、酸化物系介在物の変質に有効である。

【0019】

すなわち、本発明に係る疲労強度または冷間加工性に優れた高纯净度鋼の製造方法は、

(1) Li含有物として、Li含有量が20～40%（質量%の意味、以下同じ）のLi-Si合金および/または Li_2CO_3 を溶鋼に添加する。

(2) さらに、前記Li含有物の他に、Ca, Mg, NaおよびKよりなる群から選ばれる1種以上の元素を含有する物質を溶鋼に添加する。

(3) 前記Li含有物を、成分調整、温度調整、スラグ精錬の一連の溶鋼処理が終了した段階で溶鋼中に添加することにより、鋼中のtotal-Li量が0.020～20ppm（質量基準）であり、且つ長径20 μm 以上の酸化物系介在物が鋼50g当たり1.0個以下になるように制御すること、或いは

(4) 前記Li含有物を、成分調整、温度調整、スラグ精錬の一連の溶鋼処理中の後期に添加することにより、鋼中に存在する酸化物系介在物が CaO :15～55%、 SiO_2 :20～70%、 Al_2O_3 :35%以下、 MgO :20%以下、 Li_2O :0.5～20%を含有するように制御すること、

も一層有効な方法である。

【0020】

一方、前記Li含有物の添加箇所としては、取鍋、連続铸造用タンディッシュ(TD)および連続铸造用鋳型(MD)の1箇所以上が挙げられ、添加手段としては(i)前記Li含有物を、鉄製ワイヤー内に充填し、溶鋼を攪拌しながら、溶鋼中に添加する、(ii)前記Li含有物を、不活性ガスをキャリアーガスとして溶鋼中に吹き込むこと、等が挙げられる。

【発明の効果】

【0021】

本発明方法によれば、Li含有物の種類や添加手段を適切にすることによって、鋼中のtotal-Li量が適切に制御できるので、冷間加工性または疲労特性に優れた高纯净度鋼を効率的に製造することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0022】

本発明の高纯净度鋼の製造方法は、Liが有効利用されるものである。Liは、他のアルカリ金属(Na、Kなど)とは異なり、複合酸化物系介在物(例えば、 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{MnO}-\text{MgO}$ 系複合酸化物など)を著しく変質させることが可能である。すなわち製鋼時にLiは複合酸化物に取り込まれて単相の複合酸化物(例えば、 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{MnO}-\text{MgO}-\text{Li}_2\text{O}$ 系複合酸化物など)を形成する。この鋼材を熱間温度に加熱すると、該Li含有複合酸化物系介在物は、ガラス質相と結晶質相とに相分離が進行し、ガラス質相の単相の介在物中に平衡相である結晶相が微細に析出した状態となり、この状態で分塊圧延や熱間圧延を行うと、ガラス質の部分は低融点・低粘性のために延伸性に富み、よく伸びる一方、結晶相とガラス相の界面には圧延時の応力が集中し、画期的に分断されやすくなる為、介在物は著しく微細となる。

【0023】

加えてLiは強脱酸元素であるため、鋼中の溶存酸素を低減する効果をも併せ持ち、酸化物の量自体を低減できる。しかも溶鋼中にLiが存在していると、凝固時に生成する高 SiO_2 系の有害酸化物の生成を抑制できる作用をも併せ持つ。

【0024】

こうしたLiの機能を有効に発揮させるためには、溶鋼中へLiを効率的に添加しなければならない。そのためには、従来の様な方法ではなく、Li含有物として、Li含有量が20～40%のLi-Si合金や Li_2CO_3 を使用することが必要である。

【0025】

Li-Si合金のLi含有量を20～40%とするのは、Li-Si合金製造時に液相線温度を低くできるため、該Li-Si合金製造時のLiの蒸発を防止できてその歩留まりを高めることができるためであり、しかも前記組成とするとLi-Si系の金属間化合物が存在しているために溶鋼中のLiの歩留まりを高めることができる。また、炭酸Li(Li_2CO_3)を用いるのは、Liの歩留まりを高めることができるためである。なおLi-Si合金中のLi含有量は25～35%であることが好ましい。

【0026】

さらに、前記Li含有物の他に、Ca, Mg, NaおよびKよりなる群から選択される1種以上の元素を含有する物質をさらに溶鋼に添加することも好ましく、こうした物質を添加することによって、介在物中にLiが含まれやすくなるという効果を発揮するものとなる。但し、これらの元素は過剰になると、介在物組成が目標の複合酸化物系でなくなってしまうので、溶鋼に対して50ppmまでとすべきである。これら元素の添加時期は、Li含有物の前または後であっても構わないが、溶鋼処理中の後期にLi含有物を添加する場合には同時、溶鋼処理終了後にLi含有物を添加する場合にはそれ以前に添加することが好ましい。

【0027】

なお前記Li-Si合金は、プリメルトによって製造できる。Li-Si合金には、必要に応じて、Ca、Mgや他のアルカリ金属(Na、Kなど)も適宜プリメルト或いは混合してもよく、希釈金属(Feなど)をプリメルトさせてもよい。また炭酸Liを用いる場合にも、Ca、Mgや他のアルカリ金属(Na、Kなど)を適宜混合してもよい。但し、Liの機能が他のアルカリ金属に比べて著しく優れているため、他のアルカリ金属を併用(プリメルト、混合など)しなくても、十分に介在物制御でき冷間加工性および疲労強度を十分に改善できる。

【0028】

本発明方法によって得られる高纯净度鋼において、所望の特性を発揮するには、

(1) 鋼中のtotal-Li量が0.020～20ppm(質量基準)であり、且つ長径20 μm 以上の酸化物系介在物が鋼50g当たり1.0個以下となるように制御すること、或いは

(2) 鋼中に存在する酸化物系介在物が CaO :15～55%、 SiO_2 :20～70%、 Al_2O_3 :35%以下、 MgO :20%以下、 Li_2O :0.5～20%を含有する様に制御すること、

などが好ましい。このとき上記(1)のように制御するためには、前記Li含有物を、成分調整、温度調整、スラグ精錬の一連の溶鋼処理が完了した段階で溶鋼中に添加することが必要となる。Liの歩留まりが高められているため、溶鋼処理終了後であっても、鋼中のLi量を所定量以上とすることができ、そして溶鋼処理中(スラグ中)の添加を回避しているため、耐火物由来の介在物が増大するのを防止できるからである。

【0029】

なお上記(1)のように制御した溶鋼においては、total-Li量とSi量の比[Li/Si比(質量比)]を、 1×10^{-6} 以上、好ましくは 10×10^{-6} 以上、さらに好ましくは 50×10^{-6} 以上とすることが推奨され、例えば 100×10^{-6} 以上(例えば 200×10^{-6} 以上)程度であってもよい。

【0030】

一方、上記(2)の様に制御するためには、前記Li含有物を、成分調整、温度調整、スラグ精錬の一連の溶鋼処理中の後期に添加することが必要となる。ここで「溶鋼処理中の後期」とは、成分調整、温度調整、スラグ精錬の一連の溶鋼処理に要する全時間体の後

半の時間を指す。例えば、成分調整、温度調整、スラグ精錬の一連の溶鋼処理に90分間要した場合には、この90分間の後半45分間を指すことになる。特に、全時間の最後の1/3の時間内（前記90分の例によれば、最後の30分）に行うことが推奨される。また、一連の溶鋼処理中で後期に至るまでの時間を「溶鋼処理中の前期」と呼ぶ。

【0031】

一連の溶鋼処理において、Li含有物の添加をその前期から行くと、Liは鋼中の含有されていくものの、溶鋼の攪拌によって、耐火物由来の介在物が入り易くなり、一部Liによる変質の効果を受けないままの硬質介在物をして残存してしまうからである。

【0032】

なお本発明はLiによって複合酸化物系介在物（ $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{MnO}-\text{MgO}$ 系複合酸化物など）を改質するものであり、該介在物を構成するCaやMgは、溶鋼処理の段階でCaやMgはトップスラグの巻き込みによって鋼中に取り込まれることが多い。また必要により、CaやMgを添加してもよい。凝固時に生成する2次脱酸生成物が $\text{SiO}_2\text{-rich}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-rich}$ となって問題となる場合があり、これらにはCa、Mg、Liなどの添加が有効になる場合がある。2次脱酸生成物は1次生成介在物を核として、あるいは単独で、生成するものであり、タンディッシュ（TD）など溶鋼中の介在物組成と比較して $\text{SiO}_2\text{-rich}$ や $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-rich}$ になり易い場合があるが、Ca、Mg、Liなどを添加しておく、2次脱酸生成物も SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 Li_2O などを含有する複合酸化物（介在物）となって、高 SiO_2 系や高 Al_2O_3 系の介在物の生成を抑制できる。

【0033】

鋼中のtotal-Ca（溶存Caおよび介在物中のCaの合計の意。以下、同じ）は、0.1~40ppm（質量基準）[好ましくは0.2~25ppm（質量基準）]程度、total-Mg（溶存Mgおよび介在物中のMgの合計の意。以下、同じ）：0.1~15ppm（質量基準）[好ましくは0.2~10ppm（質量基準）]程度となっている。

【0034】

本発明の製造方法によれば、冷間加工性や疲労特性に優れている高纯净度鋼が得られるので、高張力鋼線、極細鋼線、高強度ばね（特に弁ばね）などに有利に利用できる。これらの用途に本発明方法で得られた高纯净度鋼を適用する場合、C：1.2%以下（好ましくは0.1~1.0%、さらに好ましくは0.3~0.9%）、Si：0.1~4%（好ましくは0.1~3%、さらに好ましくは0.2~2.5%）、Mn：0.1~2%（好ましくは0.2~1.5%、さらに好ましくは0.3~1.2%）、total-Al（溶存Alおよび介在物中のAlの合計の意、以下同じ）：0.01%以下（好ましくは0.008%以下、さらに好ましくは0.005%以下）、O：0.005%以下（好ましくは0.004%以下、さらに好ましくは0.003%以下）である鋼が使用できる。なお、好ましいC含有量を1.2%以下としたのは、高強度鋼線（C含量：約1.1%レベル）から極細軟鋼線材（C含量：約0.01%レベル）までの応用を意図したもので、1.2%を超える高炭素鋼になると過度に硬質化すると共に加工性も低下し、実用的でなくなるからである。

【0035】

また必要により物性向上元素として、さらにCr、Ni、V、Nb、Mo、W、Cu、Tiなどを含有していてもよく、これら元素は単独でまたは2種以上を適宜組み合わせる含有していてもよい。これらの元素の好ましい含有率は、Cr：3%以下（好ましくは0.01~1%）、Ni：1%以下（好ましくは0.05~0.5%）、V：0.5%以下（好ましくは0.005~0.2%）、Nb：0.1%以下（好ましくは0.005~0.05%）、Mo：1%以下（好ましくは0.01~0.5%）、W：1%以下（好ましくは0.01~0.5%）、Cu：2%以下（好ましくは0.05~1%）、Ti：0.06%以下（好ましくは0.005~0.03%）程度であつてもよい。残部はFeおよび不可避不純物であつてもよい。

【0036】

高強度極細鋼線や高強度弁ばねとして最も適した高純度鋼は、上述した各元素のうち、C、SiおよびMnが以下の範囲となっている。例えば高強度極細鋼線用鋼として最適な高純度鋼は、C: 0.5~1.2% (好ましくは0.7~1.1%)、Si: 0.1~0.5% (好ましくは0.15~0.4%)、Mn: 0.2~1% (好ましくは0.3~0.8%) となっている。高強度弁ばね用鋼として最適な高純度鋼は、C: 0.3~1.0% (好ましくは0.4~0.8%)、Si: 1~4% (好ましくは1.2~2.5%)、Mn: 0.3~1.5% (好ましくは0.4~1.0%) となっている。

【実施例】

【0037】

以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はもとより下記実施例によって制限を受けるものではなく、前・後記の趣旨に適合し得る範囲で適当に変更を加えて実施することも勿論可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に包含される。

【0038】

実験例 1

実験は、実機 (または実験室レベル) で実施した。すなわち、実機では転炉で溶製した溶鋼を取鍋に出鋼し (実験室では、転炉から出鋼される溶鋼を模擬した500kgの溶鋼を溶製し)、各種フラックスを添加して成分調整、電極加熱、およびアルゴンバブリングを実施し、溶鋼処理 (スラグ精錬) を実施した。またCa、Mgなどを必要に応じて溶鋼処理中に添加する一方、Liについては、 Li_2O 、炭酸リチウム、Li-Si合金、またはLiFの状態、溶鋼処理前、溶鋼処理中 (但し、溶鋼処理中の前期)、或いは溶鋼処理後に添加した。このとき添加場所 [取鍋、連続铸造用タンディッシュ (TD) または連続铸造用鑄型 (MD)] および添加形態 [ワイヤー、インジェクション、投入] を様々変えて行った。次いで該溶鋼を鑄造した (実験室では、実機と同等の冷却速度が得られる鑄型に鑄造した)。得られた鋼塊を鍛造および熱間圧延して直径5.5mmの線材とした。また、鋼成分としては、ばね鋼成分とスチールコード成分について実施した。

【0039】

評価は、各線材中のLi含有量、および各線材におけるL断面の介在物の顕微鏡観察と組成調査を行うと共に、各線材を酸溶解素して硬質介在物の個数、サイズを調査する一方、ばね用鋼については回転曲げ疲労試験、スチールコードについては伸線試験による評価試験を行った。

【0040】

【鋼中のLi含有量】

対象となる線材から試料0.5gを採取してピーカーに取り、混酸 ($H_2O + HCl + HNO_3$) を加えて加熱分解した。放冷後、分解液を分液ロートに移し入れた後、塩酸を加えて9N-塩酸酸性とした。メチルイソブチルケトン (MIBK) を加えて振とうし、鉄分をMIBK相に抽出した。静置後、MIBK相を捨て、再びMIBKを加えて同様の抽出・分液操作を合計で3回繰り返し、鉄分を完全に除去した。9N-塩酸酸性相を希釈して容量100mLとし、アルカリ測定溶液とした。

【0041】

セイコーインスツルメンツ社製のICP質量分析装置 (型式 SPQ8000) を用い、前記アルカリ測定溶液中のLi (質量数7) の濃度を測定し、鋼中のLi含有量を算出した。なおICP質量分析条件は、以下の通りである。

高周波出力: 1.2kW

キャリアーガス流量: 0.4L/min

【0042】

【長径20μm以上の酸化物系介在物個数】

対象となる線材1500gを約100g程度毎に切断し、スケールを除去した後、約90℃の温硝酸溶液に入れて鋼を酸に溶解した。この溶液を篩目10μmのフィルターで濾過し、フィルター上に残った介在物についてその組成をEPMAで分析すると共に長径を

測定することにより、最大長径が $20\mu\text{m}$ 以上となっている酸化物系介在物（硬質介在物）の個数を計測し、鋼50g当たりの個数を算出した。

【0043】

〔伸線加工試験（破断回数）〕

熱間圧延後の線材（直径5.5mm）を直径2.5mmまで1次伸線し、熱処理（空気パテンティング）した後、2次伸線して直径0.8mmとした。引き続き熱処理（鉛パテンティング）およびプラスめっきを施した後、直径0.15mmまで湿式伸線し、鋼線10トン当りの断線回数に換算して評価した。

【0044】

〔疲労強度試験（破断率）〕

各熱延鋼線材（直径5.5mm）について、皮削り（SV）→低温焼鈍（LA）→冷間線引き加工（直径4.0mm）→オイルテンパー〔油焼入れと鉛浴（約450℃）焼戻し連続工程〕→簡易歪取焼鈍（ブルーイング：約400℃）→ショットピーニング→歪取焼鈍を行った後、試験材として直径4.0mm×650mmのワイヤーを採取し、中村式回転曲げ試験機を用いて、公称応力940MPa、回転数：4000～5000rpm、中止回数： 2×10^7 回で試験を行った。そして、破断したもののうち介在物折損したものについて、下記式により破断率を求めた。

破断率（%）＝〔介在物折損本数／（介在物折損本数＋所定回数に達し中止した本数）〕
×100

【0045】

〔最大介在物サイズ〕

上記伸線加工試験および疲労強度試験において、介在物が原因で破断したものの断面をSEMで観察し、断面に現れた介在物のうち最大のものの（最大介在物）の幅を測定するとともに、該最大介在物の組成をEPMAによって調べた。

【0046】

その結果を表1、2に示す。なお表1は実験例1によって得られた線材を、スチールコードを模擬して上記伸線加工試験に供した場合の結果であり、表2は実験例1によって得られた線材を、弁ばねを模擬して、上記疲労強度試験に供した場合の結果である。

【0047】

【表1】

No.	鋼成分							Li添加法			スラグ中 Li ₂ O濃度 (質量%)	20μm以上の 融化物系存在物 の個数 (個/50g-steel)	伸線加工性 -断線回数 (回)	最大 存在物 サイズ (μm)
	C (質量%)	Si (質量%)	Mn (質量%)	Al (質量%)	Ca (ppm)	Mg (ppm)	O (ppm)	Li (ppm)	添加物	添加 時期	添加 場所	添加形態		
A1	0.72	0.21	0.52	0.003	10.1	0.7	10	0.030	Li ₂ CO ₃	処理後	取鍋	ワイヤ	0.3	20
A2	0.70	0.20	0.52	0.004	13.1	1.0	13	0.105	Li ₂ CO ₃ +Ca	処理後	取鍋	ワイヤ	0.2	18
A3	0.73	0.20	0.49	0.003	13.0	1.2	15	0.240	Li ₂ CO ₃	処理後	取鍋	ワイヤ	0.1	18
A4	0.72	0.18	0.49	0.003	12.5	0.8	14	0.320	Li ₂ CO ₃ +Ca,Na,K	処理後	取鍋	ワイヤ	0.2	17
A5	0.83	0.21	0.52	0.004	14.5	0.8	16	0.460	Li ₂ CO ₃	処理後	取鍋	インジゴゾン	0.1	15
A6	0.83	0.20	0.50	0.003	14.1	2.5	15	0.685	Li ₂ CO ₃ +Ca,Mg	処理後	TD	インジゴゾン	0.23	16
A7	0.82	0.22	0.50	0.003	15.1	0.9	15	0.520	Li ₂ CO ₃ +Ca	処理後	MD	ワイヤ	0.18	16
A8	0.82	0.22	0.51	0.003	12.1	1.1	14	0.870	Li-70%Si合金	処理後	取鍋	インジゴゾン	0.3	18
A9	0.81	0.20	0.50	0.004	15.8	2.3	15	1.210	Li-75%Si合金	処理後	TD	ワイヤ	0.5	15
A10	0.83	0.21	0.52	0.003	14.1	2.7	14	1.750	Li-70%Si合金+Ca,Mg	処理後	取鍋	ワイヤ	0.5	18
A11	0.83	0.22	0.50	0.003	15.0	2.5	15	1.970	Li-60%Si合金	処理後	取鍋	ワイヤ	0.6	20
A12	0.72	0.21	0.52	0.003	23.8	1.8	24	13.200	Li-70%Si合金	処理前期	取鍋	ワイヤ	1.7	45
A13	0.73	0.22	0.52	0.003	19.8	1.4	21	11.200	Li-70%Si合金	処理前期	取鍋	ワイヤ	2.6	35
A14	0.83	0.22	0.51	0.003	24.3	1.7	25	20.200	Li-70%Si合金	処理前期	取鍋	ワイヤ	4.1	41
A15	0.83	0.20	0.51	0.004	22.9	3.7	25	0.018	Li-70%Si合金	処理前期	取鍋	投入	5.2	39
A16	0.81	0.25	0.50	0.003	9.8	0.7	10	10	スラグLi ₂ O添加	処理前期	取鍋	合金投入	10.0	52
A17	0.82	0.25	0.50	0.003	14.5	1.4	18	0.017	2%Li-80%Si-0.5%Al	処理前期	取鍋	合金投入	1.5	42
A18	0.82	0.25	0.50	0.003	12.1	1.1	17	0.018	5%Li-89%Si-0.1%Al	処理前期	取鍋	投入	1.0	39
A19	0.73	0.23	0.52	0.003	10.4	1.5	21	0.008	LiF	処理前期	取鍋	投入	1.2	34
A20	0.72	0.20	0.52	0.004	9.2	1.1	17	0.011	LiF	処理前期	取鍋	投入	1.6	32
A21	0.81	0.19	0.51	0.004	8.5	1.0	18	0.014	LiF	処理前期	取鍋	投入	1.7	32
A22	0.82	0.21	0.51	0.003	10.1	1.7	22	0.005	LiF	処理前期	取鍋	投入	0.0	32
A23	0.82	0.25	0.50	0.003	9.9	1.6	20	0.018	Na ₂ SiO ₃ + LiF	処理前	取鍋	投入	4.1	41

※Li/Si=鋼中Li濃度(質量%)/鋼中Si濃度(質量%)

【0048】

【表2】

No.	鋼成分										アルカリ金属添加法					Li/Si [※]	スラグ中 Li ₂ O濃度 (質量%)	疲労強度- 破断率- (%)	破断 介在物	最大 介在物 サイズ (μm)
	C (質量%)	Si (質量%)	Mn (質量%)	Al (質量%)	Cr (質量%)	Ni (質量%)	V (質量%)	Ca (ppm)	Mg (ppm)	O (ppm)	Li (ppm)	添加物	添加 時期	添加 場所	添加形態					
B1	0.55	1.45	0.71	0.004	0.70	-	-	10.2	1.0	10	0.020	Li ₂ CO ₃	処理後	取鍋	74°	1.38 × 10 ⁻⁴	0.1	4	SiO ₂ -rich	15
B2	0.55	1.46	0.70	0.003	0.71	-	-	18.1	1.4	18	0.330	Li ₂ CO ₃ +Ca	処理後	取鍋	74°	2.26 × 10 ⁻⁴	0.1	0	MgO-SiO ₂	12
B3	0.55	1.46	0.70	0.003	0.71	-	-	22.0	1.8	24	1.190	Li ₂ CO ₃	処理後	取鍋	74°	8.15 × 10 ⁻⁵	0.1	1	MgO-SiO ₂	15
B4	0.55	1.46	0.70	0.003	0.71	0.25	0.10	17.3	3.3	22	0.624	Li ₂ CO ₃ +Ca,Mg	処理後	取鍋	74°	4.27 × 10 ⁻⁵	0.2	0	-	0
B5	0.58	1.45	0.70	0.004	0.70	0.25	0.10	16.1	4.3	21	0.986	Li ₂ CO ₃	処理後	取鍋	インジカシオン	6.80 × 10 ⁻⁵	0.3	0	-	0
B6	0.60	1.46	0.70	0.005	0.70	0.25	0.10	20.9	5.1	21	0.815	Li ₂ CO ₃	処理後	取鍋	インジカシオン	5.59 × 10 ⁻⁵	0.4	2	Al ₂ O ₃ -rich	18
B7	0.63	1.45	0.65	0.003	0.65	-	0.09	19.9	1.3	21	0.893	Li ₂ CO ₃	処理後	TD	74°	6.16 × 10 ⁻⁵	0.2	0	-	0
B8	0.65	1.45	0.65	0.004	0.65	-	0.09	19.0	1.6	20	1.708	Li ₂ CO ₃	処理後	MD	74°	1.18 × 10 ⁻⁴	0.3	3	CaO-SiO ₂	13
B9	0.63	1.45	0.65	0.003	0.65	-	0.09	24.3	7.5	25	5.300	Li-70%Si合金	処理後	取鍋	74°	3.66 × 10 ⁻⁴	0.3	3	Al ₂ O ₃ -rich	15
B10	0.64	1.46	0.64	0.004	0.65	-	0.09	23.1	4.1	22	13.00	Li-70%Si合金+Ca	処理後	取鍋	74°	8.90 × 10 ⁻⁴	0.3	4	耐火物系	21
B11	0.80	2.00	0.89	0.005	0.90	0.25	0.10	17.8	3.2	19	0.470	Li ₂ CO ₃	処理後	取鍋	74°	2.35 × 10 ⁻⁴	0.2	1	SiO ₂ -rich	20
B12	0.61	2.01	0.90	0.005	0.90	0.25	0.10	17.1	2.8	19	3.887	Li-70%Si合金+Ca,Mg	処理後	取鍋	74°	1.93 × 10 ⁻⁴	0.1	3	Al ₂ O ₃ -rich	16
B13	0.61	2.01	0.90	0.005	0.90	0.25	0.10	15.0	1.1	15	0.510	Li ₂ CO ₃	処理後	取鍋	74°	2.54 × 10 ⁻⁵	0.2	2	MgO-SiO ₂	17
B14	0.61	2.01	0.90	0.005	0.90	0.25	0.10	20.2	1.4	19	2.110	Li-70%Si合金	処理後	取鍋	74°	1.05 × 10 ⁻⁴	0.3	2	MgO-SiO ₂	14
B15	0.61	2.01	0.90	0.005	0.90	0.25	0.10	21.0	1.0	21	5.90	Li-70%Si合金	処理後	TD	インジカシオン	2.84 × 10 ⁻⁴	0.3	3	耐火物系	19
B16	0.61	2.01	0.90	0.005	0.90	0.25	0.10	20.7	1.6	22	8.10	Li-70%Si合金	処理後	取鍋	インジカシオン	4.03 × 10 ⁻⁴	0.2	2	耐火物系	18
B17	0.61	2.01	0.90	0.005	0.90	0.25	0.10	17.0	2.7	18	9.20	Li-70%Si合金	処理後	TD	74°	4.58 × 10 ⁻⁴	0.1	4	耐火物系	19
B18	0.61	2.01	0.90	0.005	0.90	0.25	0.10	38.0	8.8	30	19.90	Li-70%Si合金	処理後	MD	74°	9.90 × 10 ⁻⁴	0.3	5	耐火物系	21
B19	0.58	1.45	0.71	0.003	0.71	-	-	9.1	0.9	21	0.009	LIF	処理前期	取鍋	74°	8.21 × 10 ⁻⁵	0.1	35	SiO ₂ -rich	38
B20	0.55	1.46	0.73	0.004	0.70	-	-	23.2	4.0	24	20.20	Li-70%Si合金	処理前期	取鍋	74°	1.38 × 10 ⁻⁵	3.0	48	耐火物系	48
B21	0.58	1.45	0.71	0.003	0.68	0.25	0.10	8.0	0.7	17	0.010	LIF	処理前期	取鍋	74°	6.90 × 10 ⁻⁷	0.2	37	SiO ₂ -rich	39
B22	0.58	1.46	0.71	0.004	0.70	0.25	0.10	19.9	4.0	21	2.140	Li-70%Si合金	処理前期	取鍋	インジカシオン	1.47 × 10 ⁻⁵	7.0	54	耐火物系	48
B23	0.63	1.45	0.65	0.003	0.65	-	0.09	7.2	0.8	16	0.018	Li-95%Si合金	処理前期	取鍋	74°	1.24 × 10 ⁻⁴	0.3	39	SiO ₂ -rich	41
B24	0.65	1.45	0.65	0.004	0.65	-	0.09	25.1	4.0	25	21.80	Li-70%Si合金	処理前期	取鍋	74°	1.50 × 10 ⁻⁵	5.0	51	耐火物系	60
B25	0.60	2.00	0.89	0.005	0.90	0.25	0.10	8.0	0.9	22	0.012	LIF	処理前期	取鍋	74°	6.00 × 10 ⁻⁷	0.2	45	SiO ₂ -rich	50
B26	0.60	2.00	0.89	0.005	0.90	0.25	0.10	20.2	3.0	19	23.00	Li-70%Si合金	処理前期	取鍋	74°	1.17 × 10 ⁻⁵	4.0	60	耐火物系	53

Li/Si=鋼中Li濃度(質量%)／鋼中Si濃度(質量%)

※Li/Si=鋼中Li濃度(質量%) / 鋼中Si濃度(質量%)

【0049】

これら結果より明らかなように、Liを溶鋼処理前または溶鋼処理中の前期（表中、「処理前期」）に添加する方法では、鋼中のLi量を確保できる場合には耐火物由来の介在物が多くなり（A12～14、A16、B20、B22、B24、B26）、逆に耐火物由来の介在物を少なくしようとすると鋼中のLi量が不足して介在物が粗大化してしまう

(A15、A17~23、B19、B21、B23、B25)。これらに対して、Liを歩留まりのよい形態で溶鋼処理後に添加すると、耐火物由来の介在物を抑制しながら、鋼中のLi量を確保でき、Li/Si比を適切にできる(A1~11、B1~18)。その結果、介在物を微細化でき、長径20 μ m以上の酸化物系介在物の個数や最大介在物サイズを小さくでき、伸線加工性(断線回数)や疲労強度(破断率)が良好となる。

【0050】

実験例2

実験は、90トンおよび250トン実機(または実験室レベル)で実施した。すなわち、実機では転炉で溶製した溶鋼を取鍋に出鋼し(実験室では、転炉から出鋼される溶鋼を模擬した500kgの溶鋼を溶製し)、各種フラックスを添加して成分調整、電極加熱、およびアルゴンバブリングを実施し、溶鋼処理を実施した。なおスラグ精錬では、溶鋼処理中(処理前期または処理後期)に、Li-70%Si(30%Li-70%Siの意味)、Ca-Siワイヤー、およびLi₂CO₃、Na₂CO₃、K₂CO₃とCaワイヤー、Mgワイヤーなどとの混合体などの添加も行った。精錬終了後、該溶鋼を铸造した(実験室では、実機と同等の冷却速度が得られる鑄型に铸造した)。得られた鋼塊を鍛造および熱間圧延して直径5.5mmの線材とした。このとき鋼成分としては、実験例1と同様に、ばね鋼成分とスチールコード成分について実施した。

【0051】

評価は、各線材におけるL断面の介在物の顕微鏡観察と組成調査を行うと共に、各線材を酸溶解素して硬質介在物の組成、個数、サイズを調査する一方、実験例1と同様にして、ばね用鋼については回転曲げ疲労試験、スチールコードについては伸線試験による評価試験を行った。

【0052】

[鋼線材中の介在物]

長さ80mmの線材(直径5.5mm)のL断面を研磨し、介在物の厚み、長さ、個数および介在物組成を求めた。

【0053】

[介在物組成分析]

介在物のLi₂O濃度は従来のEPMAでは測定できないため、SIMS(2次イオン質量分析法)によって下記の手順で測定した。

(1) 1次標準試料

1) Li₂Oを除く介在物組成をカバーする範囲の合成酸化物と、これにLi₂Oを加えた合成酸化物を多数作し、これらのLi₂O濃度を化学分析によって定量分析し、標準試料を作成する。

2) 作製した各合成酸化物のSiに対するLiの相対2次イオン強度を測定する。

3) Siに対するLiの相対2次イオン強度と、上記1)で化学分析したLi₂O濃度の検量線を引く。

(2) 2次標準試料(測定環境補正用)

1) 測定時の環境補正用として、別途Siウエハー上にLiをイオン注入した標準試料を作成し、Siに対するLiの相対2次イオン強度を測定し、上記(1)-2)を実施する際に補正する。

(3) 実際の測定

1) まず、鋼中介在物のCaO、MgO、Al₂O₃、MnO、SiO₂、NaO、K₂Oなどの各濃度をDEX、EPMAなどによって分析する。

2) 鋼中介在物のSiに対するLiの相対2次イオン強度を測定し、上記(1)-3)で求めた検量線のうち、上記(3)-1)の分析結果に最も近い検量線を選択し、これによりLi₂O濃度を求める。

【0054】

その結果を表3、4に示す。なお表3は実験例2によって得られた線材を、スチールコードを模擬して上記伸線加工試験に供した場合の結果であり、表4は実験例2によって得

られた線材を、弁ばねを模擬して、上記疲労強度試験に供した場合の結果である。

【0055】

【表3】

No.	鋼成分(質量%)					介在物組成(質量%)							Li添加法		20μm以上の酸化物系介在物の個数(個/50g-steel)	伸線加工性-断線回数(回)	最大介在物サイズ(μm)
	C	Si	Mn	Al	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Li ₂ O	Na ₂ O+K ₂ O+Li ₂ O	添加物	添加時期			
A24	0.72	0.21	0.52	0.003	39.8	39.3	2.1	18.1	0.0	0.0	0.7	0.7	Li ₂ CO ₃	処理後期	0.20	10	22
A25	0.82	0.19	0.51	0.004	37.2	39.0	3.7	16.0	0.0	0.0	4.1	4.1	Li-70%Si合金	処理後期	0.10	5	19
A26	0.81	0.21	0.50	0.003	20.8	41.9	2.1	15.6	3.4	4.1	12.1	19.6	Li-70%Si合金	処理後期	0.09	2	17
A27	0.72	0.18	0.49	0.003	29.0	45.0	18.0	3.0	0.0	1.0	3.0	4.0	Li-70%Si合金	処理後期	0.16	6	20
A28	0.72	0.21	0.52	0.004	15.0	47.4	9.2	16.0	2.3	0.0	10.1	12.4	Li-70%Si合金	処理後期	0.13	7	18
A29	0.83	0.19	0.50	0.003	20.1	63.1	1.8	8.0	0.5	2.6	3.9	7.0	Li-70%Si合金	処理後期	0.19	11	22
A30	0.84	0.20	0.48	0.003	26.4	32.0	2.5	34.0	0.0	0.0	5.1	5.1	Li-70%Si合金	処理後期	0.21	9	21
A31	0.70	0.18	0.49	0.003	30.0	58.0	1.6	10.0	0.0	0.0	0.4	0.4	Li ₂ CO ₃	処理前期	0.80	31	32
A32	0.73	0.20	0.51	0.003	25.0	39.0	1.0	14.0	0.0	0.0	21.0	21.0	Li-70%Si合金	処理前期	0.55	28	41
A33	0.73	0.21	0.50	0.004	55.2	25.0	2.2	16.6	1.0	0.0	0.0	1.0	-	-	0.67	35	45
A34	0.74	0.20	0.50	0.003	14.0	61.0	2.5	21.3	0.0	1.2	0.0	1.2	-	-	0.45	40	36
A35	0.81	0.19	0.52	0.003	28.7	31.0	3.4	36.0	0.0	0.0	0.9	0.9	Li ₂ CO ₃	処理前期	0.38	24	31
A36	0.83	0.20	0.49	0.004	11.0	50.7	20.5	16.2	0.6	0.0	1.0	1.6	Li ₂ CO ₃	処理前期	0.54	46	37
A37	0.83	0.20	0.50	0.003	15.0	71.0	3.9	8.1	0.5	0.4	1.1	2.0	Li ₂ CO ₃	処理前期	0.93	58	39
A39	0.83	0.19	0.51	0.004	45.0	18.0	2.6	33.4	0.0	0.4	0.6	1.0	Li ₂ CO ₃	処理前期	0.41	22	32

【0056】

【表4】

No.	鋼成分(質量%)					介在物組成(質量%)											Li添加法		破断率 (%)	破断 介在物	最大介在物 サイズ (μm)
	C	Si	Mn	Al	Cr	Ni	V	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Li ₂ O	Na ₂ O+K ₂ O+Li ₂ O	添加物	添加 時期				
B27	0.55	1.45	0.71	0.004	0.70	-	-	35.0	42.7	2.9	18.8	0.0	0.0	0.6	0.6	Li ₂ CO ₃	処理後期	18	MgO-SiO ₂	25	
B28	0.58	1.46	0.70	0.003	0.71	0.25	0.10	35.2	40.5	2.7	18.0	0.0	1.0	2.6	3.6	Li ₂ CO ₃	処理後期	0	-	-	
B29	0.58	1.45	0.70	0.004	0.70	0.25	0.10	25.6	41.5	17.3	10.2	1.2	0.0	4.2	5.4	Li ₂ CO ₃	処理後期	0	-	-	
B30	0.60	1.46	0.70	0.005	0.70	0.25	0.10	22.4	37.8	2.4	33.8	0.0	0.0	3.6	3.6	Li ₂ CO ₃	処理後期	8	Al ₂ O ₃ -rich	16	
B31	0.63	1.45	0.65	0.003	0.65	-	0.09	21.2	40.2	2.5	28.6	2.1	1.5	3.9	7.5	Li ₂ CO ₃	処理後期	0	-	0	
B32	0.65	1.45	0.65	0.004	0.65	-	0.09	36.3	46.0	5.6	4.9	0.0	0.0	7.2	7.2	Li-70%Si合金	処理後期	3	CaO-SiO ₂	13	
B33	0.60	2.00	0.89	0.005	0.90	0.25	0.10	18.0	69.8	2.8	7.2	0.0	0.0	2.2	2.2	Li ₂ CO ₃	処理後期	18	SiO ₂ -rich	25	
B34	0.61	2.01	0.90	0.005	0.90	0.25	0.10	15.1	45.0	2.2	19.5	0.0	0.0	18.2	18.2	Li-70%Si合金	処理後期	5	Al ₂ O ₃ -rich	16	
B35	0.55	1.44	0.69	0.003	0.70	-	-	21.5	60.3	2.9	13.2	0.0	0.0	2.1	2.1	Li ₂ CO ₃	処理後期	0	MgO-SiO ₂	18	
B36	0.58	1.46	0.70	0.003	0.71	0.25	0.10	20.3	65.2	2.4	10.2	0.0	0.0	1.9	1.9	Li ₂ CO ₃	処理後期	3	MgO-SiO ₂	19	
B37	0.63	1.45	0.65	0.003	0.65	-	0.08	20.2	63.8	2.9	7.2	0.0	0.0	5.9	5.9	Li-70%Si合金	処理後期	0	MgO-SiO ₂	16	
B38	0.60	2.00	0.89	0.005	0.90	0.25	0.10	19.0	62.5	2.8	9.2	0.0	0.0	6.5	6.5	Li-70%Si合金	処理後期	0	MgO-SiO ₂	0	
B39	0.56	1.45	0.71	0.003	0.71	-	-	19.2	64.8	2.4	13.2	0.0	0.0	0.4	0.4	Li ₂ CO ₃	処理前期	35	SiO ₂ -rich	32	
B40	0.55	1.46	0.73	0.004	0.70	-	-	20.9	43.1	2.5	12.3	0.0	0.0	21.2	21.2	Li-70%Si合金	処理前期	75	耐火物系	48	
B41	0.55	1.46	0.68	0.005	0.70	-	-	15.0	45.0	2.3	16.2	2.5	1.2	17.8	21.5	Li-70%Si合金	処理前期	89	耐火物系	67	
B42	0.58	1.45	0.71	0.003	0.68	0.25	0.1	55.9	32.6	2.1	8.4	0.0	0.0	1.0	1.0	Li ₂ CO ₃	処理前期	35	CaO-rich	35	
B43	0.58	1.46	0.71	0.004	0.70	0.25	0.1	14.0	62.3	1.9	21.0	0.0	0.0	0.8	0.8	Li ₂ CO ₃	処理前期	46	SiO ₂ -rich	43	
B44	0.55	1.46	0.71	0.003	0.70	-	-	22.4	39.7	1.7	35.1	0.0	0.0	1.1	1.1	Li ₂ CO ₃	処理前期	36	Al ₂ O ₃ -rich	30	
B45	0.63	1.45	0.65	0.003	0.65	-	0.09	29.2	30.0	1.5	36.0	0.0	0.0	1.3	1.3	Li ₂ CO ₃	処理前期	35	Al ₂ O ₃ -rich	34	
B46	0.65	1.45	0.65	0.004	0.65	-	0.09	16.4	53.1	20.1	9.3	0.0	0.0	1.1	1.1	Li ₂ CO ₃	処理前期	51	MgO-SiO ₂	32	
B47	0.61	2.01	0.90	0.005	0.90	0.25	0.1	16.0	71.8	2.7	8.6	0.0	0.0	0.9	0.9	Li ₂ CO ₃	処理前期	66	SiO ₂ -rich	45	
B48	0.60	2.00	0.89	0.005	0.90	0.25	0.1	53.5	18.9	2.9	23.7	0.0	0.0	1.0	1.0	Li ₂ CO ₃	処理前期	38	CaO-rich	48	

【0057】

表3の結果(スチール用鋼線)から明らかなように、Liを溶鋼処理中の後期(表中、「処理後期」)で添加することによって、20 μm 以上の粗大な硬質介在物の個数が少なく且つ最大介在物サイズも相対的に小さく、伸線加工時の断線回数は少なくなっていることが分かる(A24~30)。そしてこの表から判断すると、特に20 μm 以上の粗大な

硬質介在物の個数が鋼材 50 g 当たり 0.3 個以下であるものは、明らかに断線回数が減少していることが分かる。

【0058】

これに対し、Li を溶鋼処理中の前期で添加した A31～39 のものでは、介在物組成が本発明で規定する範囲を外れ、断線回数が何れも鋼線 10 トン当りに換算して 20 回を超えており、また 20 μ m 以上の粗大な硬質介在物の個数が減少している。

【0059】

一方、表 4 はばね用鋼線を対象とする例であり、このうち B27～38 は本発明で規定する要件を満たしているため相対的に破断率が小さく、最大破断介在物サイズも小さい。これに対して、B39～48 のものでは、本発明で規定する要件を外れる比較例であり、相対的に破断率が高く、最大破断介在物サイズも大きい。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 冷間加工性または疲労特性がさらに改善された高纯净度鋼の製造方法を提供する。

【解決手段】 本発明の製造方法は、Li含有物として、Li含有量が20～40%のLi-Si合金および／または Li_2CO_3 を溶鋼に添加するものであり、具体的にはLi含有物を、成分調整、温度調整、スラグ精錬の一連の溶鋼処理が終了した段階で溶鋼中に添加することにより、鋼中のtotal-Li量が0.020～20ppm（質量基準）であり、且つ長径20 μm 以上の酸化物系介在物が鋼50g当たり1.0個以下になるように制御する。

特願 2004-290513

ページ: 1/E

出願人履歴情報

識別番号

[000001199]

1. 変更年月日
[変更理由]
住 所
氏 名

2002年 3月 6日
住所変更
兵庫県神戸市中央区脇浜町二丁目10番26号
株式会社神戸製鋼所

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/018920

International filing date: 17 December 2004 (17.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-290513
Filing date: 01 October 2004 (01.10.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 10 March 2005 (10.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.